

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10007844 A**

(43) Date of publication of application: **13.01.98**

(51) Int. Cl

C08L 9/00
B60C 1/00
C08K 3/04
C08L 7/00
/(C08L 9/00 , C08L 53:02)

(21) Application number: **08166348**

(22) Date of filing: **26.06.96**

(71) Applicant:

**YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE NIPPON ZEON CO LTD**

(72) Inventor:

**KIKUCHI YASUSHI
NAKAMURA TORU
KAWAMO TETSUJI
NAKAMURA MASAO
TOTO TAKESHI**

(54) **PNEUMATIC TIRE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pneumatic tire having improved abrasion resistance and anti-pitching performance.

SOLUTION: The tread of this pneumatic tire is composed of a rubber composition comprising, (a) 50-90 pts.wt. of a natural rubber and/or a polyisoprene rubber, (b) 8-40 pts.wt. of a styrene-butadiene copolymer rubber or a polybutadiene rubber having glass-transition temperature

of 2-75°C, (c) 0.5-20 pts.wt. of an A-B(or B') type block copolymer comprising (A) a polyisoprene block containing 70wt.% of cis-1,4 bond and (B) a styrene-butadiene block copolymer containing 20wt.% of styrene and containing 250% of 1,2-vinyl bond or (B') a polybutadiene block and 35-55 pts.wt. of carbon black having CTAB surface area of 120ml/g and C-DBP oil absorption of 100-150ml/100g, per 100 pts.wt. of the rubber component.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7844

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	L B X		C 0 8 L 9/00	L B X
B 6 0 C 1/00			B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/04	K C T		C 0 8 K 3/04	K C T
C 0 8 L 7/00			C 0 8 L 7/00	
// (C 0 8 L 9/00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-166348

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月26日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 菊地 也寸志

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 中村 亨

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性と耐チップング性とを向上させた空気入りタイヤの提供。

【解決手段】 この空気入りタイヤは、(a) 天然ゴムおよび/又はポリイソブレンゴム50～90重量部、(b) ガラス転移温度-75℃以下のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム又はポリブタジエンゴム8～40重量部、および(c) シス含量70重量%以上のポリイソブレンのブロック(A)とスチレン含量20重量%未満で1, 2-ビニル結合含量50%未満のポリ(スチレン-ブタジエン)のブロック(B)又はポリブタジエンのブロック(B')からなるA-B(又はB')型ブロック共重合体0.5～20重量部からなるゴム分100重量部に対し、CTAB表面積が125ml/g超でC-DBP吸油量が100～150ml/100gのカーボンブラックを35～55重量部配合してなるゴム組成物でトレッドを構成してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 天然ゴムおよび／又はポリイソブレンゴム50～90重量部、(b) ガラス転移温度 -75°C 以下のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム又はポリブタジエンゴム8～40重量部、および(c) シス含量70重量%以上のポリイソブレンのブロック(A)とスチレン含量20重量%未満で1, 2-ビニル結合含量50%未満のポリ(スチレン-ブタジエン)のブロック(B)又はポリブタジエンのブロック(B')からなるA-B

(又はB')型ブロック共重合体0.5～20重量部からなるゴム分100重量部に対し、CTAB表面積が $125\text{m}^2/\text{g}$ 超でC-DBP吸油量が $100\sim150\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックを35～55重量部配合してなるゴム組成物でトレッドを構成した空気入りタイヤ。

【請求項2】 前記A-B(又はB')型ブロック共重合体におけるA/B(又はB')の割合(重量比)が20～80/80～20である請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 前記A-B(又はB')型ブロック共重合体の分子量が30,000以上である請求項1乃至2のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐摩耗性と耐チップング性とを向上させた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、空気入りタイヤのトレッドには、各種性能の改善のために複数のポリマーをブレンドして用いている。特に、耐摩耗性と低発熱性を高めようとする場合、天然ゴム(NR)又はポリイソブレンゴム(IR)に低ガラス転移温度(低Tg)のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)又はポリブタジエンゴム(BR)をブレンドして使用することが多い。しかし、このようなブレンド系では、耐摩耗性と低発熱性は改善されるものの破壊強度、破断エネルギーが低いため耐チップング性が劣るという欠点があった。

【0003】このようにポリマーのブレンド系で破壊強度、破断エネルギーが低いのは、ポリマー同士が互いに良く混ざらないからである(非相溶)。非相溶であるためにそのブレンド系に相分離界面が存在し、その界面が破壊の起点となって破断エネルギーの低下を招いている。また、非相溶であるためにブレンド系に海島が存在するので、補強のためにブレンド系に入れたカーボンブラックの偏在が生じるため破壊強度が低下してしまう。

【0004】そこで、この対策として小粒径で低ストラクチャーのカーボンブラックをブレンド系に配合することが提案されているが、この場合でも耐摩耗性の確保が十分でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非相

溶のポリマーのブレンド系に特定のブロックポリマーを加え、微細な相構造のトレッドゴムを構成することにより耐摩耗性と耐チップング性とを向上させた空気入りタイヤを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の空気入りタイヤは、(a) 天然ゴムおよび／又はポリイソブレンゴム50～90重量部、(b) ガラス転移温度 -75°C 以下のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム又はポリブタジエンゴム8～40重量部、および(c) シス含量70重量%以上のポリイソブレンのブロック(A)とスチレン含量20重量%未満で1, 2-ビニル結合含量50%未満のポリ(スチレン-ブタジエン)のブロック(B)又はポリブタジエンのブロック(B')からなるA-B(又はB')型ブロック共重合体0.5～20重量部からなるゴム分100重量部に対し、CTAB表面積が $125\text{m}^2/\text{g}$ 超でC-DBP吸油量が $100\sim150\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックを35～55重量部配合してなるゴム組成物でトレッドを構成したことを特徴とする。

【0007】このように互いに相溶しない(a) NRおよび／又はIRと(b) SBR又はBRに対し、これらと相溶する特定のA-B(又はB')型ブロック共重合体を配合すると共に、特定の微細なカーボンブラックを配合してゴム組成物としたため、このゴム組成物においては、これらのゴム分の相構造が微細化され(理想的な場合は相溶化され)均一なゴム相を形成し、この相中にカーボンブラックが均一に分散した形態となるので、このゴム組成物でタイヤのトレッドを構成することにより、破壊強度、破断エネルギーを高めることができ、耐摩耗性と耐チップング性とを向上させることが可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いるNR、IR、ガラス転移温度(Tg) -75°C 以下のSBR、ガラス転移温度(Tg) -75°C 以下のBRは、それぞれ、一般の市販品でよい。ここで、Tgを -75°C 以下としたのは -75°C 超であると耐摩耗性と発熱性が低下するので好ましくないからである。

【0009】A-B(又はB')型ブロック共重合体は、下記のプロック(A)とプロック(B)又はプロック(B')とからなるブロックコポリマーである。

プロック(A)：シス含量70重量%以上のIRのプロック。シス含量70重量%未満ではNR又はIRとの相溶性が悪くなるため期待した相構造の微細化が得られなくなる。

【0010】プロック(B)、(B')：スチレン含量20重量%未満で1, 2-ビニル結合含量50%未満のポリ(スチレン-ブタジエン)、又はポリブタジエンのプロック。スチレン含量20重量%以上ではTgが -75°C 以下のSBR又はBRと非相溶になるため目的の効果が得られない。また、1, 2-ビニル結合含量50%

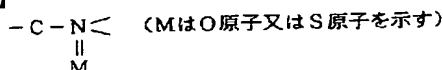
以上でもTgが-75℃以下のSBR又はBRと非相溶になるので、期待した効果は得られず好ましくない。

【0011】このA-B（又はB'）型ブロック共重合体におけるA/B（又はB'）の割合（重量比）は、20～80/80～20であるのがよい。この範囲外では、マトリックスゴム（NR、IR、Tg-75℃以下のSBR、Tg-75℃以下のBR）との絡み合いが少なくなり、マトリックスゴムの相溶化への寄与が不十分となる。また、このA-B（又はB'）型ブロック共重合体の分子量は30,000以上であるのがよく、50,000～800,000が好ましい。30,000未満ではマトリックスとの絡み合いが少なく、共架橋性も低下するので好ましくない。

【0012】A-B（又はB'）型ブロック共重合体は、一般的には、ブチリチウムなどの有機アルカリ金属化合物触媒を用いてヘキサンなどの有機溶媒中で、例えば、イソブレンを重合させてブロック（A）を製造し、末端リビング状態のこのブロックに、さらにスチレンとブタジエン又はブタジエン単独を添加してブロック（B）又はブロック（B'）を製造することにより作製される。この作製に際しては、所望によりモノマー配合量比、ビニル化剤、重合条件などを適宜選定して目的のブロック共重合体を得ることができる。さらに、このA-B（又はB'）型ブロック共重合体同士を、例えば、四塩化スズ、四塩化ケイ素などでカップリングさせてもよい。また別法として、これも常法に従って、ブロック（A）とブロック（B）又はブロック（B'）をそれぞれ製造し、これを例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などのカップリング剤を用いてカップリングさせることによっても作製することができる。かかるA-B（又はB'）型ブロック共重合体は、例えば、下記式

【0013】

【化1】



で示される結合を有する化合物、例えば、アミド化合物、イミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物などの変性剤で末端変性されていてもよい。かかる末端変性は、A-B（又はB'）型ブロック共重合体の共重合完了後、リビング状態で適当な変性剤を添加することにより行うことができる。

【0014】また、本発明で用いるカーボンブラックは、CTAB表面積が125m²/g超でC-DBP吸油量が100～150ml/100gのものである。CTAB表面積が125m²/g以下では発熱性は低くなるものの耐摩耗性と耐チッピング性の両特性を改良することができず好ましくない。C-DBP吸油量が100ml/100g未満では耐摩耗性の改良が不十分であり、一方、150ml/100gを超えると伸びが低下し、耐チッピング性の低下が著

しく好ましくない。CTAB表面積は、ASTM D 3765-80の方法に準拠して測定される。C-DBP吸油量は、24M4DBP吸油量とも称されるもので、ASTM D 3493に準拠して測定される。

【0015】本発明では、(a) NRおよび/又はIRの50～90重量部、(b) Tg-75℃以下のSBR又はBRの8～40重量部、および(c) 前記A-B（又はB'）型ブロック共重合体の0.5～20重量部からなるゴム分100重量部に対し、上記カーボンブラックを35～55重量部配合してなるゴム組成物でトレッドを構成して空気入りタイヤを形成する。配合割合がこれらの範囲外では、マトリックスゴムの相構造の微細化又は相溶化が不十分となる。なお、本発明に用いるブロック共重合体は少量でも十分な効果が得られる。

【0016】上記ゴム組成物には、必要に応じて、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤などの一般にタイヤ用その他のゴム組成物に配合されている配合剤を配合することができる。以下に実施例を示す。

【0017】

【実施例】

① 表1および表2に示す配合内容（重量部）で各成分を配合してゴム組成物とした（実施例1～3、比較例1～8）。配合に際しては、加硫促進剤と硫黄を除く配合剤および原料ゴムを1.7リットルのバンバリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを配合し、8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を150℃で30分間プレス加硫して、試験片を調製し、これを用いて下記によりその耐摩耗性および耐チッピング性を評価した。この結果を表2に示す。

耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いてJIS K 6264に準拠し、荷重4.0kg、スリップ率30%の条件にて測定した。（比較例3の摩耗量）×100/（試料の摩耗量）を100として指数表示した。指数値が大きいほど耐摩耗性は良好である。

耐チッピング性：破断エネルギーを測定することによった。破断エネルギーは、JIS K 6301に基づき引張試験を行い、破断までの応力-歪曲線からその面積を破断エネルギーとして使用した。比較例3を100として指数表示した。指数値が大きいほど破断エネルギーが高く、耐チッピング性が良い。

【0018】

【表1】表 1

ゴ ム	100重量部（表2に記載）
カーボンブラック	変量（表2に記載）
酸化亜鉛	5重量部
ステアリン酸	3重量部
老化防止剤	2重量部
アロマチックオイル	3重量部

硫 黄
加硫促進剤

1.5重量部
1.0重量部

*【0019】
【表2】

*
表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
NR (SMR20)	100	80	80	68	68	60	78	68	42.5	68	68	68
高シスBR (Tg-105℃)		20		17			20				17	17
低シスBR (Tg-90℃)			20		17	25		17	42.5			
高シスBR (Tg-45℃)										17		
A-B型ブロック共重合体 *				15	15	15	2	15	15	15	15	15
カーボンブラック CB-1 **								50				
カーボンブラック CB-2 **	50	50	50	50	50	50	50		50	50	65	
カーボンブラック CB-3 **												50
耐摩耗性	96	104	100	111	109	113	110	99	127	92	98	98
破断エネルギー	98	92	100	103	107	103	109	106	90	95	99	109

【0020】注) *1 ブロック(A):シス含量80%のIR、ブロック(B):スチレン含量12重量%、1.2-ビニル結合含量20%のSBR、A/B(重量比)=50/50。

*2 CTAB表面積 110m²/g、C-DBP吸油量 95ml/100g。

【0021】*3 CTAB表面積 140m²/g、C-DBP吸油量 105ml/100g。

*4 CTAB表面積 140m²/g、C-DBP吸油量 93ml/100g。

【0022】表2において、比較例3はA-B型ブロック共重合体を配合しない場合である。この比較例3に比し、本発明におけるゴム組成物(実施例1~4)は、耐摩耗性および耐チップング性(破断エネルギー)の両方において優れている。比較例1はBR、SBR、A-B型ブロック共重合体のいずれをも配合しない場合であり、比較例2はA-B型ブロック共重合体を配合しない場合である(比較例3との相違は、比較例3がSBRを用いているのに対し、比較例2はBRを用いていること)。

【0023】比較例4は本発明範囲外のカーボンブラックを用いた場合であり、比較例5はNRおよびSBRを

それぞれ本発明範囲外の量で用いた場合であり、比較例6は本発明の範囲外のSBRを用いた場合であり、比較例7はカーボンブラックを本発明範囲外の量で用いた場合であり、比較例8は本発明外のカーボンブラックを用いた場合である。

② 表2の数種のゴム組成物をトレッドゴムとして1000R20 14PRのトラック用大型タイヤを製作し、良路/悪路=90/10のコースにて実走行テストを実施し、5×10⁴km走行後の残溝から下記により耐摩耗性を評価すると共に、外観を目視することにより耐チップング性を評価した。この結果を表3に示す。

【0024】耐摩耗性:実車走行後(走行距離5×10⁴km)にタイヤ残溝を測定することにより、摩耗量1mm当たりの走行距離を算出し、この走行距離に基づいて耐摩耗性を評価した。評価結果は比較例3のゴム組成物をトレッドゴムとしたタイヤを100とする指数で示した。この指数値が大きいほど耐摩耗性に優れている。

耐チップング性:外観を目視にて5点法で判定した。数値が大きいほど耐チップング性が良好である。

【0025】

【表3】

表 3

トレッドゴム	比較例2	比較例3	実施例1	実施例4	比較例4
耐摩耗性	107	100	115	112	97
耐チップング性	1	3	4	5	4

表3から、本発明におけるゴム組成物をトレッドゴムとしたタイヤが耐摩耗性および耐チップング性の両方に優れることが分かる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、

(a) 天然ゴムおよび／又はポリイソプレンゴム50～90重量部、(b) ガラス転移温度75℃以下のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム又はポリブタジエンゴム8～40重量部、および(c) シス含量70重量%以上のポリイソプレンのブロック(A)とスチレン含量20重量%

未満で1, 2-ビニル結合含量50%未満のポリ(スチレン-ブタジエン)のブロック(B)又はポリブタジエンのブロック(B')からなるA-B(又はB')型ブロック共重合体0.5～20重量部からなるゴム分100重量部に対し、CTAB表面積が125m²/g超でC-DBP吸油量が100～150ml/100gのカーボンブラックを35～55重量部配合してなるゴム組成物でトレッドを構成したために、耐摩耗性と耐チップング性とを向上させることが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 53:02)

(72)発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 中村 昌生

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 唐渡 毅

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内